

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.8.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2003年 8月27日

出願番号
Application Number:

特願2003-302240

[ST. 10/C]: [JP2003-302240]

出願人
Applicant(s):

三井化学株式会社

REC'D 15 OCT 2004

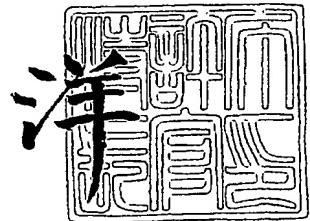
WIPO PCT

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

八月三十日



【書類名】 特許願
【整理番号】 P0002531
【提出日】 平成15年 8月27日
【あて先】 特許庁長官殿
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 横尾 晴之
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県袖ヶ浦市長浦 580-32 三井化学株式会社内
 【氏名】 藤田 照典
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

下記一般式(I)で表わされ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求められる重量平均分子量(Mw)が300以上であり、Mwを数平均分子量(Mn)で除することによって算出される分子量分布(Mw/Mn)が1.0～1.7であることを特徴とする末端官能性ポリオレフィン。

【化1】



[上記式(I)において、Xは水素原子、または酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Yは酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、XとYは相互に同一でも異なっていても良く、Pは炭素原子及び水素原子のみから構成されるオレフィンを主成分とする連鎖を示す。]

【請求項2】

Xが水素原子であり、Yが酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であることを特徴とする請求項1に記載の末端官能性ポリオレフィン。

【請求項3】

XとYが、酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であることを特徴とする請求項1または2記載の末端官能性ポリオレフィン。

【請求項4】

第4～5族遷移金属含有化合物(A)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、次の工程1～2、および必要に応じて工程3からなる操作を一回以上繰り返して実施することにより得られる請求項1～4のいずれか1項に記載の末端官能性ポリオレフィン。

[工程1] 下記一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)を接触混合する工程。

【化2】



(上記式(II)中、Y'は酸素、硫黄、窒素、燐、ハロゲンのうち少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Qは置換基を有していてもよいアルキレン基であり、Aは水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。AはQと互いに結合して環を形成していくよい。)

[工程2] エチレンおよび炭素数3～20のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン(D)を接触混合する工程。

[工程3] 加水分解工程。

【書類名】明細書**【発明の名称】末端官能性ポリオレフィンおよびその製造方法****【技術分野】****【0001】**

本発明は、新規な末端官能性ポリオレフィンおよびその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)などのポリオレフィンは、軽量かつ安価な上に、優れた物性と加工性を持つという特性を有する一方で、印刷性、塗装性、耐熱性、耐衝撃性などに代表される高機能性や、他の極性ポリマーとの相溶性を向上させるための機能付与という観点からは、ポリオレフィンの高い化学的安定性が逆に妨げとなる場合がある。このような欠点を補い、ポリオレフィンに機能性を持たせる方法が知られている。例えばラジカル重合法によりオレフィンと酢酸ビニル、メタクリル酸エステルなどの極性モノマーを共重合する方法や、過酸化物の存在下にポリオレフィンに無水マレイン酸などの極性モノマーをグラフト化させる方法である。しかしながら、これらの方法では生成ポリマー中のオレフィン連鎖部分の構造を精密に制御することが一般に困難であり、その結果としてポリオレフィン本来の優れた物性が損なわれることがあった。

【0003】

このようなポリマーの製造方法としてリビング重合を利用する方法が有効であることは一般に良く知られている。高度に制御されたリビング重合の場合は、ポリマーの成長末端が反応性を定量的に保持しているため、その反応性を利用して、直接、極性基含有モノマーと反応させることにより、効率良く末端位置に官能基を持つポリマーを製造することが出来る。

【0004】

しかし、オレフィン類をリビング重合で重合する場合においては、通常の条件では成長するポリマー鎖の連鎖移動反応が頻発するため、リビング重合でオレフィン重合体を製造することは非常に困難であった。これまでいくつか α -オレフィンをリビング重合した例が報告されているが、連鎖移動反応を制御するため、いずれも極めて低温で重合が行われており、その重合活性も低い値であり、分子量も高々数万程度であった。また多くの場合、重合可能なモノマーは限られており、特に工業的に重要なエチレン系の(共)重合体の製造は困難であった。また α -オレフィンの規則性重合に関しても高い規則性を示すものはほとんど知られていなかった。

【0005】

このような状況のもと本出願人は、既に新しいオレフィン重合用触媒としてサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を開示し(特許文献1参照)、更に該遷移金属化合物を利用して新規な極性基含有ブロック共重合体を製造する方法を提案している(特許文献2参照)。しかし、前記二つの公開情報の中には、片末端のみに、あるいは両末端のみに、極性の官能基を持つポリマーやその製造方法については何ら開示されていない。本出願人は、前記のサリチルアルジミン配位子を有する遷移金属化合物を含む触媒を用いて、種々な用途で有用な末端官能性ポリマーを製造する方法を鋭意探索して本発明を完成するに至った。

【特許文献1】特開平11-315109号公報**【特許文献2】特開2003-40953号公報****【発明の開示】****【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

すなわち本発明は、様々な用途で有用な、末端位に極性官能基を持つポリオレフィンおよびその製造方法の提供に関する。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明の末端官能性ポリオレフィン(F)は、下記一般式(I)で表わされ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求められる重量平均分子量(M_w)が300以上であり、 M_w を数平均分子量(M_n)で除することによって算出される分子量分布(M_w/M_n)が1.0～1.7であることを特徴とする。

【0008】

【化1】



【0009】

[上記式(I)において、Xは水素原子、または酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Yは酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、XとYは相互に同一でも異なっていても良く、Pは炭素原子及び水素原子のみから構成されるオレフィンを主成分とする連鎖を示す。]

前記の末端官能性ポリオレフィン(F)の好ましい態様は、Xが水素原子であり、Yが酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基である末端官能性ポリマー(F-1)、および、XとYが、酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、且つXとYが相互に同じである末端官能性ポリマー(F-2)、および、XとYが、酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、且つXとYが相互に異なる末端官能性ポリマー(F-3)である。

【0010】

また本発明は、前記の末端官能性ポリオレフィン(F)の製造方法に関する。すなわち、本発明の末端官能性ポリマーは、第4～5族遷移金属含有化合物(A)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、次の工程1～2、および必要に応じて工程3からなる操作を、任意の順番で一回以上繰り返して実施することにより得られる末端官能性ポリマーである。

[工程1] 下記一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)を接触混合する工程。

【0011】

【化2】



【0012】

(上記式(II)中、Y'は酸素、硫黄、窒素、燐、ハロゲンのうち少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Qは置換基を有していてもよいアルキレン基を示し、Aは水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。AはQと互いに結合して環を形成していてよい。)

[工程2] エチレンおよび炭素数3～20の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン(D)を接触混合する工程。

[工程3] 加水分解工程

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、本発明の末端官能性ポリオレフィンおよびその製造方法を詳細に説明する。

末端官能性ポリオレフィン

本発明の末端官能性ポリオレフィン(F)は、下記一般式(I)で表わされる。

【0014】

【化3】

X-P-Y --- (I)

【0015】

式(I)において、Xは水素原子、または酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基である。水素原子以外のXとしては具体的には、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコシキ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；シリロキシ、ボリロキシ、アルミニキシなどの第13,14族元素と酸素が結合した基；アミノ基；メチルアミノ、N-ベンジルアミノ、N-シクロヘキシルアミノ、等のN-モノ置換アミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジノ、モルホリノなどのN,N-ジ置換アルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基、；N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ、N,N-ビス(トリエチルシリル)アミノ、N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ等のN,N-ジシリル置換アミノ基；イミン、アミド、イミド、アンモニウム、ニトリルなどその他の窒素含有基、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルフォネート、トリイソブチルベンゼンスルフォネート、p-クロルベンゼンスルフォネート、ペンタフルオロベンゼンスルフォネートなどのスルフォネート基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基；硫酸基；スルフィド基；ポリスルフィド基；チオラート基、燐を含む基としては、フェニルホスフィノ、メチルfosfino、エチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、ジメチルホスフィノ、ジエチルホスフィノ、メチルフェニルホスフィノ、ジベンジルホスフィノ基等のホスфин類；ホスフィンオキシド類；ホスフィンスルフィド類、亜ホスフィン酸類、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示することができる。Yは酸素、硫黄、窒素、燐、ハロゲンのうち少なくとも1種類の元素を含有する基である。Yとしては前記と同様な基を例示することができる。Pは炭素原子及び水素原子のみから構成されるオレフィンを主成分とする連鎖を示す。このようなオレフィン連鎖としては、後述する「製造方法」の項において説明するように、エチレンおよび炭素数3~10の α -オレフィンから選ばれる少なくとも1種に由来する構成単位からなるポリオレフィン鎖を示す。

【0016】

このような要件を満たす末端官能性ポリオレフィン(F)の中では、Xが水素原子であり、Yが酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基である片末端官能性ポリマー(F-1)、および、XとYが、酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基から選ばれる基であり、且つXとYが相互に同じである末端官能性ポリマー(F-2)、および、XとYが、酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、且つXとYが相互に異なる末端官能性ポリマー(F-3)である。片末端官能性ポリオレフィン(F-1)の中では、Yが水酸基およびアミノ基であるものが特に好ましい。両末端ポリオレフィン(F-2)の中では、XもYも共に水酸基であるものや、Xが水酸基でYがアミノ基であるものが特に好ましい。

【0017】

製造方法

本発明の末端官能性ポリマーは、周期律表第4~5族遷移金属を含有する化合物(A)を含むオレフィン重合触媒の存在下で、以下に詳述する工程を順次実施することにより効率良

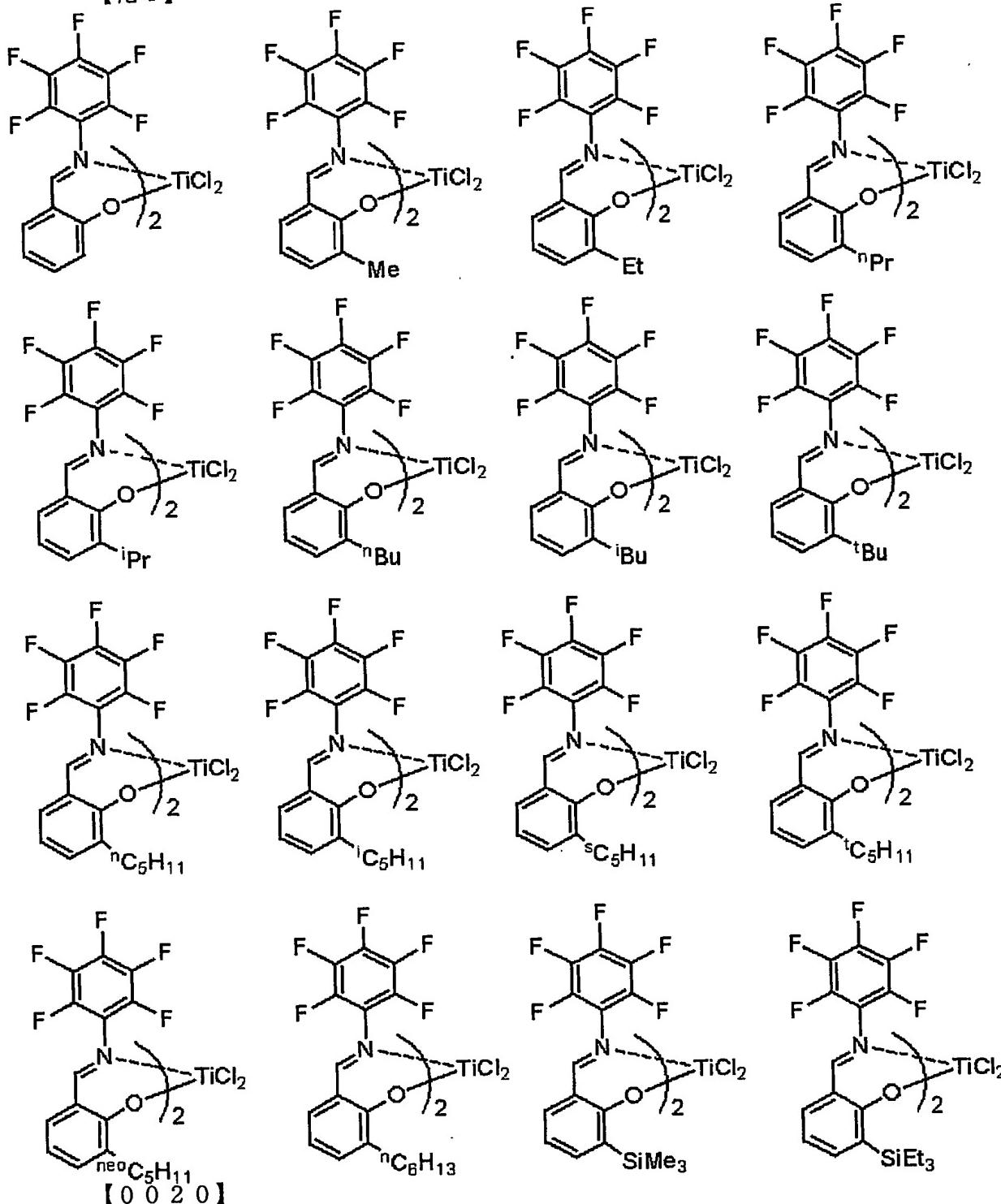
く得られる。

【0018】

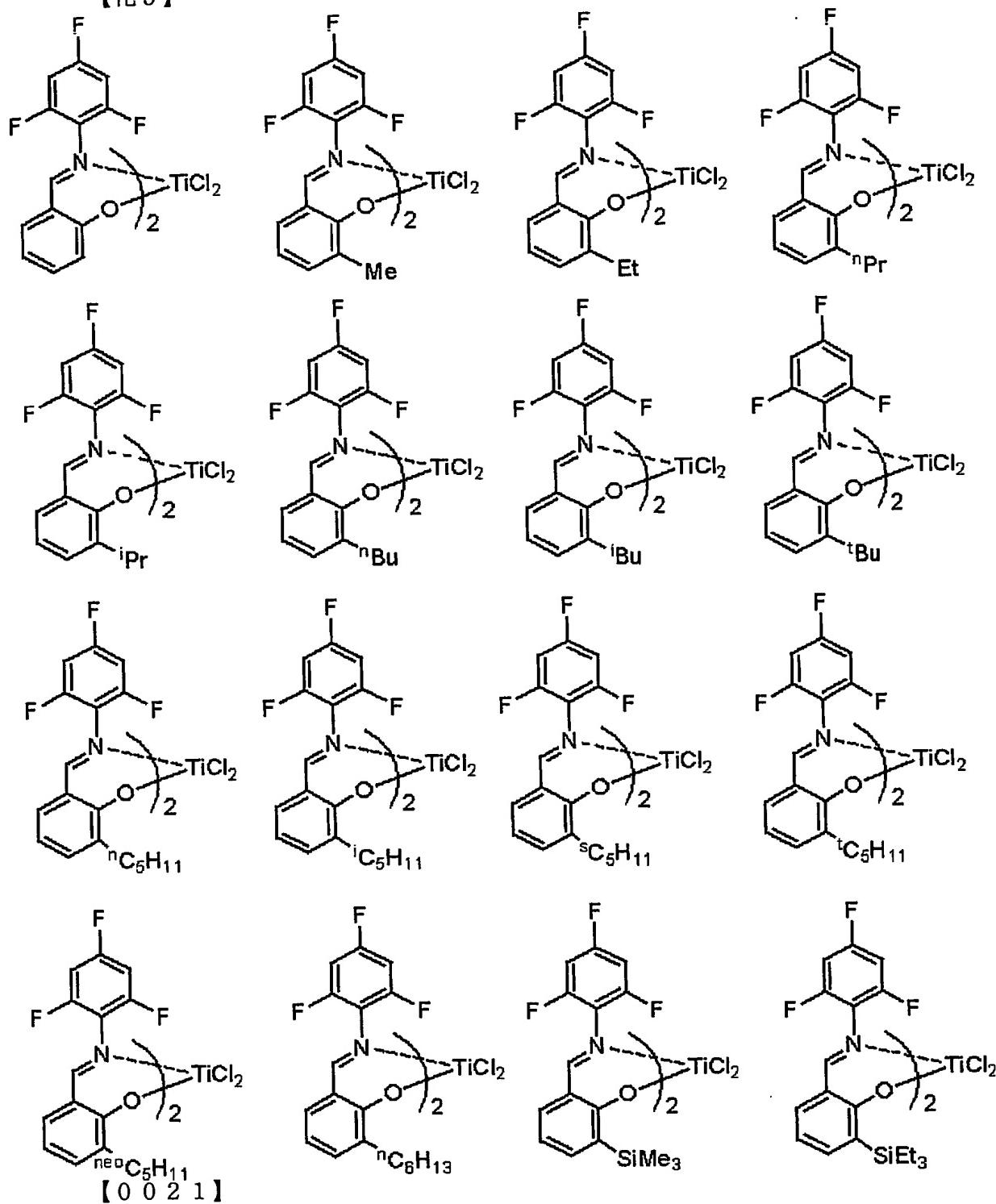
第4～5族遷移金属含有化合物(A)としては、本出願人によって出願された前記特許文献2に記載された遷移金属化合物を制限なく使用することができる。これらの遷移金属化合物の中で好ましい遷移金属化合物を以下に例示する。

【0019】

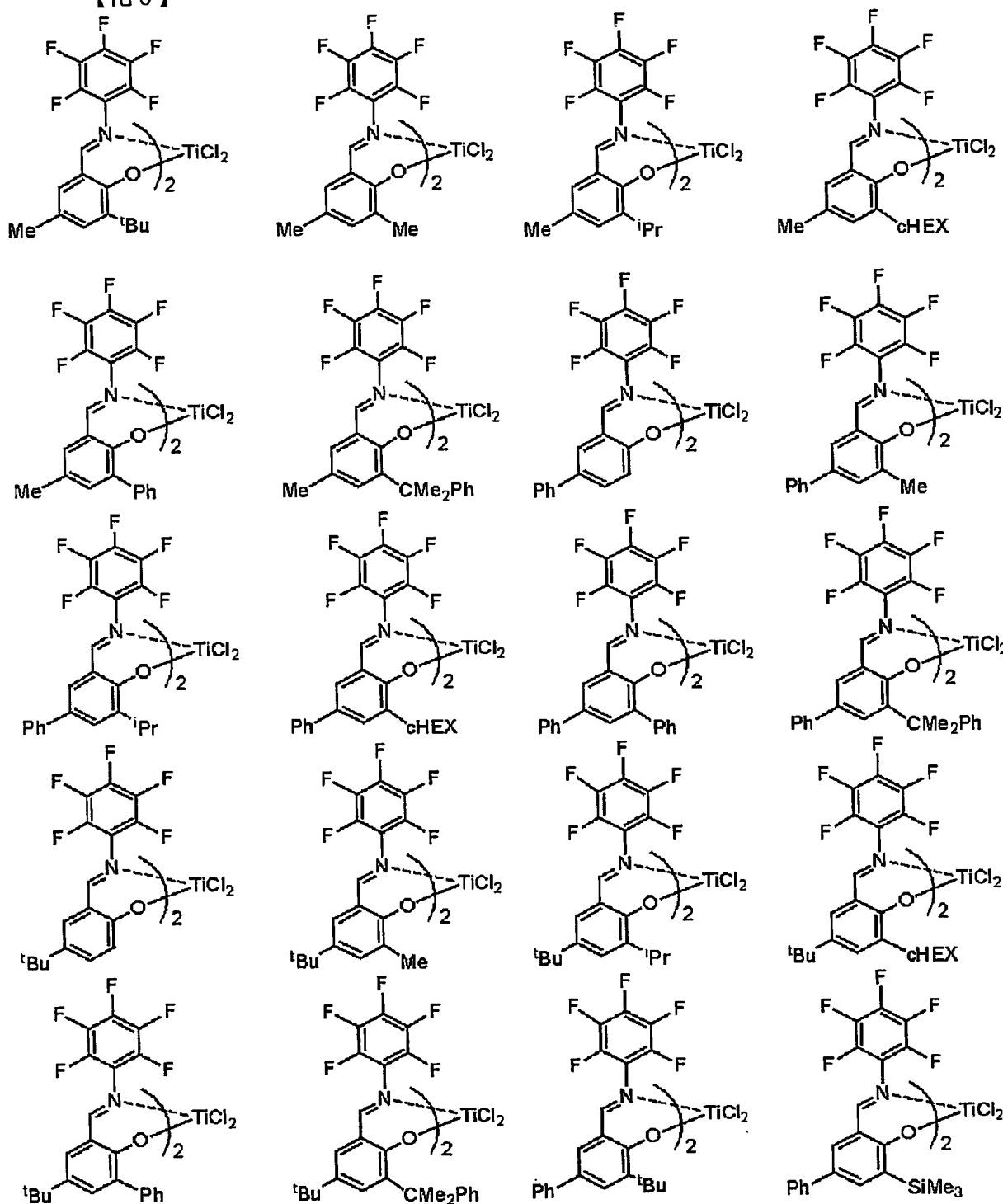
【化4】



【化5】



【化6】



【0022】

本発明に係わる製造法においては、前記の第4～5族遷移金属含有化合物(A)とともに有機アルミニウムオキシ化合物(B)を用いることができる。有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、従来公知のアルミノキサンであってもよく、また特開平2-78687号公報に例示されているようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。

【0023】

従来公知のアルミノキサンは、例えば下記のような方法によって製造することができ、通常炭化水素溶媒の溶液として得られる。

- (1) 吸着水を含有する化合物または結晶水を含有する塩類、例えば塩化マグネシウム水和

物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して、吸着水または結晶水と有機アルミニウム化合物とを反応させる方法。

(2)ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水、氷または水蒸気を作用させる方法。

(3)デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0024】

アルミノキサンを調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物として具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリブロピルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウムなどのトリn-アルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリ分岐鎖アルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；トリフェニルアルミニウム、トリトリルアルミニウムなどのトリアリールアルミニウム；(*i-C₄H₉*)_xAl_y(C₅H₁₀)_z (式中、X、y、zは正の数であり、z ≥ 2Xである。)などで表されるトリイソブチルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム等を例示することができるが、これらの中では、トリアルキルアルミニウム、トリシクロアルキルアルミニウムが好ましく、トリメチルアルミニウムが特に好ましい。また、上記の有機アルミニウム化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

【0025】

本発明に係わる製造法においては、前記の第4～5族遷移金属含有化合物(A)と、有機アルミニウムオキシ化合物(B)、有機金属化合物、遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、担体、および有機化合物から選ばれる少なくとも1種以上を共存させることも可能である。必要に応じて用いられる、これらの4種類の成分については、前記の特許文献2に記載されたものが制限なく使用できる。

【0026】

本発明に係わる末端官能性ポリオレフィン(F)は、次の工程1～2、および必要に応じて工程3からなる操作を、任意の順番で一回以上繰り返して実施することによって効率的に製造することができる。

[工程1]下記一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)を接触混合する工程。

【0027】

【化7】



【0028】

[上記式(II)中、Y'は酸素、硫黄、窒素、燐、ハロゲンのうち少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Qは置換基を有していてもよいアルキレン基を示し、Aは水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。AはQと互いに結合して環を形成していてよい。]

[工程2]エチレンおよび炭素数3～20のα-オレフィンから選ばれる少なくとも1種のオレフィン(D)を接触混合する工程。

[工程3]加水分解工程

工程1において使用される、一般式(II)におけるY'は酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基を示す。このような基としては、オキシ基；ペルオキシ基；ヒドロキシ基；ヒドロペルオキシ基；メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシなどのアルコシ基；フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフ

エノキシ、ナフトキシなどのアリーロキシ基；フェニルメトキシ、フェニルエトキシなどのアリールアルコキシ基；アセトキシ基；カルボニル基；シリロキシ、ボリロキシ、アルミノキシなどの第13,14族元素と酸素が結合した基；アミノ基；メチルアミノ、N-ベンジルアミノ、N-シクロヘキシルアミノ、等のN-モノ置換アミノ基、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、ジベンジルアミノ、ピペリジノ、モルホリノなどのN,N-ジ置換アルキルアミノ基；フェニルアミノ、ジフェニルアミノ、ジトリルアミノ、ジナフチルアミノ、メチルフェニルアミノなどのアリールアミノ基またはアルキルアリールアミノ基；N,N-ビス(トリメチルシリル)アミノ、N,N-ビス(トリアチルシリル)アミノ、N,N-ビス(t-ブチルジメチルシリル)アミノ等のN,N-ジシリル置換アミノ基；イミン、アミド、イミド、アンモニウム、ニトリルなどの他の窒素含有基、メチルスルフォネート、トリフルオロメタンスルフォネート、フェニルスルフォネート、ベンジルスルフォネート、p-トルエンスルフォネート、トリメチルベンゼンスルfonyne、トリイソブチルベンゼンスルfonyne、p-クロルベンゼンスルfonyne、ペンタフルオロベンゼンスルfonyneなどのスルfonyne基；メチルスルフィネート、フェニルスルフィネート、ベンジルスルフィネート、p-トルエンスルフィネート、トリメチルベンゼンスルフィネート、ペンタフルオロベンゼンスルフィネートなどのスルフィネート基；アルキルチオ基；アリールチオ基；硫酸基；スルファイト基；ポリスルファイト基；チオラート基、燐を含む基としては、フェニルホスフィノ、メチルホスフィノ、エチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、ジメチルホスフィノ、ジエチルホスフィノ、メチルフェニルホスフィノ、ジベンジルホスフィノ基等のホスфин類；ホスфинオキシド類；ホスфинスルファイト類、亜ホスфин酸類、ハロゲンとしてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素を例示できるが、これらの中では触媒を被毒しにくく、工程2終了後加水分解後に活性な水素を生成するシリロキシ基、アルミノキシ基、ボリロキシ基、N,N-ジシリル置換アミノ基が好ましい。

【0029】

一般式(II)におけるQは、置換基を有していてもよいアルキレン基である。通常Qは総炭素原子数2~20の置換基を有していてもよいアルキレン基である。このような要件を満たすアルキレン基の中では、下式(IV)で表わされる直鎖状の無置換アルキレン基が好ましく用いられる。

【0030】

【化8】



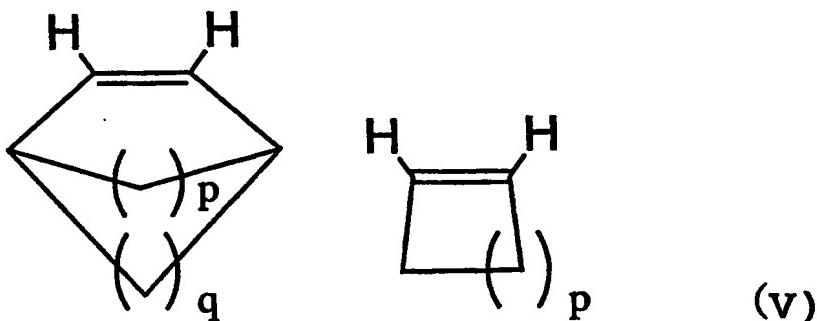
【0031】

(上記式(IV)中、nは1~15の正の整数を示す。)

一般式(II)におけるAは、水素原子または置換基を有していてもよい炭化水素基を示す。またAはQと互いに結合して環を形成していてもよい。このような要件を満たす構造の中では、下式(V)で表されるシクロオレフィンるいが好ましく用いられる。

【0032】

【化9】



【0033】

(上記式(V)中、pは1~10の整数を示し、任意の位置でYと結合している。qは0~10の整数で、0の場合はモノシクロオレフィンである。)

工程2において使用される炭素原子数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素原子数3~20の直鎖状または分岐状の α -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどの炭素原子数3~20の環状オレフィン；また、炭素原子数3~20のオレフィンとして、ビニルシクロヘキサン、ジエンまたはポリエンなども挙げられる。さらにオレフィンとして、芳香族ビニル化合物、例えばスチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o,p-ジメチルスチレン、o-エチルスチレン、m-エチルスチレン、p-エチルスチレンなどのモノもしくはポリアルキルスチレン；および3-フェニルプロピレン、4-フェニルプロピレン、 α -メチルスチレンなどが挙げられる。これらのオレフィンの分子中には酸素原子、窒素原子や珪素原子等のヘテロ原子が含まれていてもよい。さらに前記のオレフィンは、単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0034】

本発明に係わる末端官能性ポリオレフィン(F)は、上記の二つの工程を一回以上繰り返して実施することを特徴としている。

【0035】

以下具体的に述べる。

【0036】

前記工程1~2、および必要に応じて工程3からなる操作、例えば工程1と工程2を任意の順番で1回行った場合は、本発明の末端官能性ポリオレフィン(F)の中の、第一の好ましい形態である片末端官能性ポリオレフィン(F1)を効率良く製造できる。また上記の操作を工程1, 2, 1、および必要に応じて工程3の順で行う場合は、第二の好ましい形態である両末端官能性ポリオレフィン(F2)を効率良く製造できる。

【0037】

また、両末端官能性ポリオレフィン(F2)製造する際に、[工程1]で使用する極性基含有オレフィン(C)を、一回目と二回目で異なる種類とする（すなわち、一般式(II)で表わされる極性基含有オレフィン(C)中のZを酸素原子のもと窒素原子のものを使用する）と生成する両末端官能性ポリオレフィンの二つの基、XとYは相互に異なる両末端官能性ポリオレフィンとすることが可能となる。

【0038】

さらに、両末端官能性ポリオレフィン(F2)製造する際に、[工程2]で使用するオレフィン(D)を、一回目と二回目で異なる種類とすると、一般式(I)で表わされる末端官能性ポリオレフィン(F)中のオレフィン連鎖(P部)を二種類のオレフィン連鎖から構成されるプロツ

クタイプとすることができます。例えば、一回目の工程2で使用するオレフィン(D)をエチレンとし、二回目の工程2で使用するオレフィン(D)をプロピレンとした場合、得られる末端官能性ポリオレフィンは次式(IV)で表わされる。

【0039】

【化10】

X-PE-PP-Y ----- (IV)

【0040】

(式(IV)中、XおよびYは式(I)の定義に同一であり、PEはポリエチレン鎖、PPはポリプロピレン鎖を示す。)

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。

【0041】

液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂肪族炭化水素；シクロペタン、シクロヘキサン、メチルシクロペタンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ、オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。

【0042】

前記の触媒の存在下で、本発明に係わる末端官能性ポリオレフィンを製造する場合、通常は工程1および工程2からなる操作は、各工程での生成物を単離することなく実施される。また、通常前記触媒は最初の工程1を開始する際に一括チャージされる。第4~5族遷移金属化合物(A)は、反応容積1リットル当り、通常 $10^{-12} \sim 10^0$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-1}$ モルになるような量で用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物(B)は、成分(B)中のアルミニウム原子と、遷移金属化合物(A)中の遷移金属原子(M)とのモル比(A1/M)が、通常10~500,000、好ましくは50~100,000となるような量で用いられる。

【0043】

その他の任意成分としての有機金属化合物、遷移金属化合物(A)と反応してイオン対を形成する化合物、担体、有機化合物を併用する場合は、その使用量は前記の特許文献1に記載された量が仕込まれる。

【0044】

工程1は、通常-20~50℃、好ましくは0~25℃下で、1~300分、好ましくは20~200分接触させることによって完結させることができる。

【0045】

また工程2においては、通常-20~75℃、好ましくは0~50℃下で、1~600分、好ましくは5~180分接触させて重合反応を進める。工程2における圧力は、通常常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法によても行なうことができる。さらに重合を反応条件の異なる二段以上に分けて行なうことも可能である。

【0046】

本発明の末端官能性ポリオレフィンは様々な用途に展開できる。例えば、高分子量添加剤および相溶化剤などへの応用、ポリマーの相溶化剤、改質剤として有用なジブロックコポリマーおよび上記用途に加えて熱可塑性エラストマーとしても有用なトリブロックコポリマーの前駆体、樹脂の塗装性、接着性などを改良する表面改質剤、マクロモノマーとして樹形、星型などの特異構造ポリマーの原料に用い、オイルの粘度調節剤などへの応用が可能である。

【0047】

本発明に係わる製造法の任意要件として構成される工程3の加水分解工程では、通常加

水分解剤として水、アルコールが用いられ、酸性または塩基性条件下で行われる。また有機溶媒の存在下、2相系で行ったり、ステームを用いてガス相で行うことも可能である。通常、0~800°C、1分から24時間の条件が採用される。

【0048】

以下、実施例に基づき本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、実施例で得られたポリマーの構造は、NMR(FT; 270 MHz: ¹H; 67.5 MHz: ¹³C)、DSC、高温GPC等を用いて決定した。

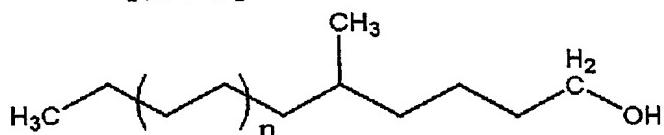
【実施例1】

【0049】

充分に窒素置換した内容積500mLのガラス製反応器にトルエン250mL、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で15.2 mmol装入した。ここに、Me₂AlO-(CH₂)₄CH=CH₂を21.3 mg (0.136 mmol) トルエン溶液として加えた。チタニウム錯体ビス[N-(3-t-ブチルサリシリデン)-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリナート]チタニウムジクロリド 88.9 mg (ジエチルエーテルを含む、0.101 mmol) のトルエン溶液を加え、27°Cで15分間反応させた後、反応溶液を0°Cに冷却した。その後、常圧のエチレンと窒素の混合ガス（ガス流量エチレン：5 L/h；窒素：50 L/h）を反応器の底から吹き込み、0°Cで5分間反応させた後、エチレンの供給を停止し、メタノールを添加することにより重合を停止した。重合停止後、反応物を少量の塩酸を含む600mLのメタノール中に投入してポリマーを全量析出させ、filtrationによりポリマーを回収した。ポリマーを80°C、10時間で減圧乾燥し、重合体を0.266 g 得た。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は30.9 g、DSCによる溶融ピークの温度は133.8 °Cであった。また、このポリマーの¹H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 °C)において、3.64 ppm付近にOH基の隣りのメチレン基に相当するトリプレットおよび末端の2種類のメチル基が重なって0.95 ppm付近に積分比2:6で現れた。また、¹³C NMRスペクトル(FT, 67.5 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 °C)においては、14.2 ppm, 20.0 ppmにそれぞれメチル基が、63.3 ppmにOH基の隣りのメチレン基に相当するシグナルが現れた。以上から下式のポリマーの構造が確認された。

【0050】

【化11】



【実施例2】

【0051】

充分に窒素置換した内容積500mLのガラス製反応器にトルエン250mL、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で10.0 mmol装入し0°Cに冷却した。ここに、Me₂AlO-(CH₂)₄CH=CH₂を10.7 mg (0.0685 mmol) トルエン溶液として加えた。チタニウム錯体ビス[N-(3-t-ブチルサリシリデン)-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリナート]チタニウムジクロリド 58.4 mg (ジエチルエーテルを含む、0.0666 mmol) のトルエン溶液を加え、0°Cで30分間反応させた。その後、常圧のプロピレン（ガス流量100L/h）を反応器の底から吹き込み、0°Cで105分間反応させた後、プロピレンの供給を停止し、メタノールを添加することにより重合を停止した。重合停止後、反応物を少量の塩酸を含む600mLのメタノール中に投入してポリマーを全量析出させ、filtrationによりポリマーを回収した。ポリマーを80°C、10時間で減圧乾燥した後、重合体を0.354 g 得た。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は3.04 g、重合体の重量平均分子量 (M_w) 9,260、重量平均分子量と数平均分子量 (M_n)との比は1.05、DSCによる溶融ピークの温度は144.4°Cであった。また、このポリマーの¹H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 °C)において、3.64 ppm付近にOH基の隣りのメチレン基に相当するトリプレットが現れ、¹³C NMRスペクトル(FT, 67.5 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 °C)においては、63.3 ppmにOH基の隣りのメチレン基に相当するシグナルが現れ

、未反応開始末端であるイソペンチル基、イソブチル基に相当する22.5-24.0 ppmのピークはほとんど現れなかった。

【実施例3】

【0052】

実施例2と同様の条件で、ただし $\text{Me}_2\text{AlO}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ の代わりに $\text{Me}_2\text{AlO}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を用いてプロピレン重合を行った。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は3.03 gであった。また、このポリマーの ^1H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, at 120 °C)において、3.64 ppm付近にOH基の隣りのメチレン基に相当するトリプレットが現れた。

【実施例4】

【0053】

実施例2と同様の条件で、ただし $\text{Me}_2\text{AlO}-(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ の代わりに $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を用いてプロピレン重合を行った。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は2.88 g、重合体の重量平均分子量 (M_w) 9,250、重量平均分子量と数平均分子量 (M_n)との比は1.06、DSCによる溶融ピークの温度は142.0°Cであった。また、このポリマーの ^1H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, at 120 °C)において、3.64 ppm付近にOH基の隣りのメチレン基に相当するトリプレットが現れた。

【実施例5】

【0054】

充分に窒素置換した内容積500mLのガラス製反応器にトルエン250mL、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で7.95 mmol装入した。ここに、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を20.9 mg (0.0862 mmol) トルエン溶液として加えた。チタニウム錯体ビス [N-(3-t-ブチルサリシリデン)-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリナート] チタニウムジクロリド69.8 mg (ジエチルエーテルを含む、0.0795 mmol) のトルエン溶液を加え、25°Cで5分間反応させた後、反応溶液を0°Cに冷却した。その後、常圧のプロピレン (ガス流量100L/h) を反応器の底から吹き込み、0°Cで90分間反応させた後、プロピレンの供給を停止し、窒素 (ガス流量50 L/h) を流しながら反応溶液を室温まで温めた。ここに、 $\text{Me}_3\text{SiO}-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$ を113.3 mg (0.4673 mmol) トルエン溶液として加え、1時間反応させた後、メタノールを添加することにより重合を停止した。重合停止後、反応物を少量の塩酸を含む600mLのメタノール中に投入してポリマーを全量析出させ、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーを80°C、10時間で減圧乾燥した後、重合体を0.317 g得た。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は2.65 g、重合体の重量平均分子量 (M_w) 10,280、重量平均分子量と数平均分子量 (M_n)との比は1.08、DSCによる溶融ピークの温度は143.0 °Cであった。また、このポリマーの ^1H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, at 120 °C)において、3.64 ppm付近にOH基の隣りのメチレン基に相当するトリプレットが現れた。このトリプレットとポリマーの主鎖ピークの和の比は2:681であり、GPCによる数平均分子量 (M_n)が9,560であることとあわせて1本のポリマー鎖あたり2個の官能基が導入されていることが分かる。 ^{13}C NMRスペクトル(FT, 67.5 MHz, in $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, at 120 °C)においては、63.3 ppmにOH基の隣りのメチレン基に相当するシグナルが現れた。未反応開始および停止末端のイソペンチル基、イソブチル基に相当する22.5-24.0 ppmのピークおよびn-プロピル基に由来するピーク (14 ppm付近) はほとんど現れなかった。以上から両末端官能性のシンジオタクティックポリプロピレンが合成されたことが分かる。

【実施例6】

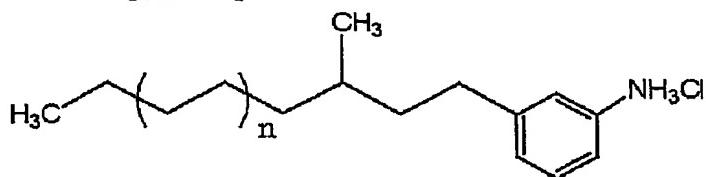
【0055】

充分に窒素置換した内容積500mLのガラス製反応器にトルエン250mL、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で4.82 mmol装入した。ここに、 $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{N}-\text{m-C}_6\text{H}_4-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{C}_6\text{H}_2$ を15.5 mg (0.0532 mmol) トルエン溶液として加えた。チタニウム錯体ビス [N-(3-t-

ブチルサリシリデン)-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリナート] チタニウムジクロリド 42.3 mg (ジエチルエーテルを含む、0.0482 mmol)のトルエン溶液を加え、0℃で120分間反応させた。その後、常圧のエチレンと窒素の混合ガス (ガス流量エチレン: 5 L/h; 窒素: 50 L/h) を反応器の底から吹き込み、0℃で3.5分間反応させた後、エチレンの供給を停止し、メタノールを添加することにより重合を停止した。重合停止後、反応物を少量の塩酸を含む600mLのメタノール中に投入してポリマーを全量析出させ、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥し、重合体を0.148 g 得た。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は52.5 gであった。また、このポリマーの¹H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 ℃)において、2.53 ppm付近にフェニル基の隣りのメチレン基に相当するトリプレット、6.45-6.65 ppmおよび7-7.13 ppm付近に芳香族プロトンおよび末端の2種類のメチル基が重なって0.95 ppm付近に積分比2:4:6で現れた。以上から下式のポリマーの構造が確認された。

【0056】

【化12】



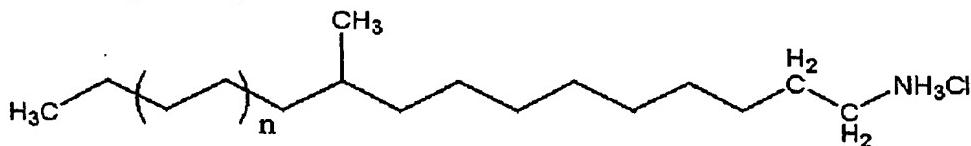
【実施例7】

【0057】

充分に窒素置換した内容積500mLのガラス製反応器にトルエン250mL、メチルアルミノキサンをアルミニウム原子換算で6.48 mmol 装入した。ここに、(Me₃Si)₂N-(CH₂)₉CH=CH₂を21.0 mg (0.0669 mmol) トルエン溶液として加えた。チタニウム錯体ビス[N-(3-t-ブチルサリシリデン)-2,3,4,5,6-ペンタフルオロアニリナート] チタニウムジクロリド 56.8 mg (ジエチルエーテルを含む、0.0647 mmol)のトルエン溶液を加え、0℃で150分間反応させた。その後、常圧のエチレンと窒素の混合ガス (ガス流量エチレン: 5 L/h; 窒素: 50 L/h) を反応器の底から吹き込み、0℃で3分間反応させた後、エチレンの供給を停止し、メタノールを添加することにより重合を停止した。重合停止後、反応物を少量の塩酸を含む600mLのメタノール中に投入してポリマーを全量析出させ、濾過によりポリマーを回収した。ポリマーを80℃、10時間で減圧乾燥し、重合体を0.143 g 得た。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は44.1 gであった。また、このポリマーの¹H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 ℃)において、3 ppm付近に NH_3Cl 基の隣りのメチレン基に相当するトリプレット、1.80 ppm付近にさらにその隣りのメチレン基に相当するマルチプレットおよび末端の2種類のメチル基が重なって0.95 ppm付近に積分比2:2:6で現れた。以上から下式のポリマーの構造が確認された。

【0058】

【化13】



【0059】

【比較例1】

実施例2と同様の条件で、ただし $\text{Me}_2\text{AlO}-(\text{CH}_2)_4\text{CH=CH}_2$ を加えずにプロピレン重合を行った。チタニウム1 mmol当たりの重合活性は3.16 gであり、DSCによる溶融ピークの温度は146.0℃であった。また、このポリマーの¹H NMRスペクトル(FT, 270 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 ℃)において、3.64 ppm付近にはピークは現れず、¹³C NMRスペクトル(FT, 67.5 MHz, in C₂D₂Cl₄, at 120 ℃)においては、末端のイソペンチル基、イソプチル基に相当する22.5-24.0 ppmのピークが観察された。

【産業上の利用可能性】

【0060】

片末端位または両末端位に極性官能基を持つポリオレフィンは、これそのもので、あるいは更なる変性処理を行うことによって、種々の用途で有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 様々な用途で有用な、末端位に極性官能基を持つポリオレフィンおよびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 下記一般式(I)で表わされ、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で求められる重量平均分子量(M_w)が300以上であり、 M_w を数平均分子量(M_n)で除することによって算出される分子量分布(M_w/M_n)が1.0~1.7であることを特徴とする。

【化1】



[上記式(I)において、Xは水素原子、または酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、Yは酸素、硫黄、窒素、燐、およびハロゲンから選ばれる少なくとも1種類の元素を含有する基であり、XとYは相互に同一でも異なっていても良く、Pは炭素原子及び水素原子のみから構成されるオレフィンを主成分とする連鎖を示す。]

特願 2003-302240

出願人履歴情報

識別番号 [000005887]

1. 変更年月日 1997年10月 1日
[変更理由] 名称変更
住所 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
氏名 三井化学株式会社
2. 変更年月日 2003年11月 4日
[変更理由] 住所変更
住所 東京都港区東新橋一丁目5番2号
氏名 三井化学株式会社